

## Mg-Al-Ti 体系原位合成 $\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$

高明娟<sup>1</sup>, 王树奇<sup>1</sup>, 杨子润<sup>1</sup>, 崔向红<sup>2</sup>, 陈康敏<sup>1</sup>

(1. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013;

2. 吉林大学 材料科学与工程学院, 长春 130022)

**摘要:** 采用 Miedema 生成热模型, 通过计算机编程计算出 Mg-Al-Ti 体系可能析出的热力学平衡相为 Al-Ti 金属间化合物, 吉布斯自由能计算结果表明 Al-Ti 系中主要析出  $\text{Al}_3\text{Ti}$  金属间化合物, 由此可预测 Mg-Al-Ti 体系  $\text{Al}_3\text{Ti}$  金属间化合物的形成。采用原位合成法对 Mg-(11%~28%)Al-(3%~14%)Ti 进行反应烧结, 利用 X 射线衍射仪、扫描电镜和能谱仪等方法分析物相和显微组织形貌, 发现在 Mg 基体中, 均匀地析出颗粒状  $\text{Al}_3\text{Ti}$  金属间化合物, 尺寸约为 2~4  $\mu\text{m}$ , 且增强相与基体结合紧密。与镁合金相比,  $\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$  具有较高的硬度和较好的耐磨性。

**关键词:**  $\text{Al}_3\text{Ti}$  金属间化合物; Mg-Al-Ti 体系; Miedema 生成热模型; 热力学平衡相

中图分类号: TG 111.5

文献标识码: A

## $\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$ developed by in situ synthesis of Mg-Al-Ti system

GAO Ming-juan<sup>1</sup>, WANG Shu-qi<sup>1</sup>, YANG Zi-run<sup>1</sup>, CUI Xiang-hong<sup>2</sup>, CHEN Kang-min<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China)

**Abstract:** The thermodynamics equilibrium phases of Mg-Al-Ti system were worked out to be Al-Ti intermetallics by computing program of Miedema's model. The result of Gibbs' free-energy demonstrates that  $\text{Al}_3\text{Ti}$  is predominant product in Al-Ti system. The in-situ composite was fabricated through reactive sintering of Mg-(11%~28%)Al-(3%~14%)Ti. The phases and microstructure of the composites were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). The fine particulates of  $\text{Al}_3\text{Ti}$  with size of 2~4  $\mu\text{m}$  distribute uniformly in magnesium matrix and combine closely with the matrix. Compared to magnesium alloy, the hardness and wear resistance of the  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -reinforced Mg matrix composite are obviously enhanced.

**Key words:**  $\text{Al}_3\text{Ti}$  intermetallic; Mg-Al-Ti system; Miedema model; thermodynamics equilibrium phases

镁基复合材料具有密度低、比强度和比刚度高, 同时还具有良好的耐磨性、耐高温性、耐冲击性、优良的减震性及尺寸稳定性和铸造性等, 在航空航天及汽车工业等领域具有广泛的应用前景。

目前研究较多的镁基复合材料采用陶瓷材料作为增强相, 比如 SiC 短纤维<sup>[1]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶须<sup>[2]</sup>、 $\text{B}_4\text{C}$  颗粒<sup>[3]</sup>和 TiC 颗粒<sup>[4]</sup>等。这些陶瓷相的加入提高了材料

的强度和模量, 但陶瓷相与镁基体材料的界面结合不好, 同时硬脆相的加入使得材料的塑性显著下降。且基体镁与陶瓷增强相的热传导性差异较大, 使得两者之间存在很大的残余热应力<sup>[5]</sup>。因此, 对增强相的材料开始有其它的选择, 如张小农等<sup>[6]</sup>采用 Ti 颗粒作为镁基复合材料的强化相, 使得复合材料的强度和塑性都有所提高, 且界面结合紧密。

基金项目: 江苏大学高层次人才启动基金资助项目; 教育部留学归国人员启动基金资助项目

收稿日期: 2007-06-19; 修订日期: 2007-11-25

通讯作者: 王树奇, 教授, 博士; 电话: 0511-88797618; E-mail: shuqi\_wang@ujs.edu.cn

金属间化合物的性能介于陶瓷材料和金属材料之间,不仅具有陶瓷的优点,且热膨胀系数更接近基体镁。考虑到它的性能与金属相似,与基体具有很好的界面结合,大大提高所制备复合材料的强度、塑性和韧性。Ti-Al系金属间化合物具有密度小和比强度高的特点,是制造航空发动机的理想材料。这其中  $\text{Al}_3\text{Ti}$  密度最低,且具有优良的高温抗氧化性能和高温强度,特别适合于做高温结构材料。

$\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$ 基复合材料,不仅具有基体镁的质轻、比强度和比刚度高、导热导电性能好等优点,且具有  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 颗粒增强相的高强度、高模量、高硬度、高尺寸稳定性和优良的耐磨性、耐蚀、减振性能及高温性能等优点。相对与镁与陶瓷相而言,镁与  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 传导性差异较小,从而两者之间残余热应力有所降低。然而到目前为止,国内外尚无  $\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$ 基复合材料的相关报道。

本文作者利用 Miedema 生成热模型和计算吉布斯自由能 (Gibbs) 预测采用 Mg-Al-Ti 体系制备了  $\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$  复合材料的可行性,并通过实验得到了验证,测试了  $\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$  复合材料的力学性能。

## 1 热力学平衡相预测及分析

### 1.1 Miedema 生成热模型计算

近年来, Miedema 生成热计算模型的研究是合金理论的重要方向之一,利用组元的基本性质可以计算出除 O、S、Se 和 Te 外的任何二元合金的生成热。计算值与实验值偏差一般不超过  $8 \text{ kJ/mol}^{[7]}$ ,已经预测了 500 多种二元合金的生成热符号。

Miedema 模型表达如下<sup>[8]</sup>:

$$\Delta H_{ij} = f_{ij} \cdot \frac{x_i[1 + \mu_i x_j(\varphi_i - \varphi_j)]x_j[1 + \mu_j x_i(\varphi_j - \varphi_i)]}{x_i V_i^{2/3}[1 + \mu_i x_j(\varphi_i - \varphi_j)] + x_j V_j^{2/3}[1 + \mu_j x_i(\varphi_j - \varphi_i)]} \quad (1)$$

其中

$$f_{ij} = 2pV_i^{2/3}V_j^{2/3} \cdot \frac{\{q/p[(n_{ws}^{1/3})_j - (n_{ws}^{1/3})_i]^2\} - (\varphi_j - \varphi_i)^2 - \alpha(r/p)}{(n_{ws}^{1/3})_i^{-1} + (n_{ws}^{1/3})_j^{-1}} \quad (2)$$

式中  $\varphi$  为原子的电负性;  $n_{ws}$  为原子的电子密度参数;  $V$  为原子的摩尔体积;  $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $\alpha$  和  $\mu$  分别为经验参数,且 Miedema 已总结出经验参数的取值规律。其中  $p/q=9.4$ ,液态合金  $\alpha=0.73$ ,固态合金  $\alpha=1$ 。 $\mu$  的

取值为:碱金属元素  $\mu=0.14$ ;二价金属元素  $\mu=0.10$ ;三价金属元素和 Cu、Ag、Au 的  $\mu$  为 0.07;其它金属元素  $\mu=0.04$ 。 $p$  的取值:两相都为过渡元素时, $p=14.1$ ;两相分别为过渡元素和非过渡元素时, $p=12.3$ ;两相都为非过渡元素时, $p=10.6$ 。 $r/p$  的取值:两相都为过渡元素或非过渡元素时, $r/p=0$ ;  $i$  和  $j$  分别为过渡元素和非过渡元素时, $r/p$  的取值与元素  $i$  和  $j$  在元素周期表中的具体位置有关。利用式(1),并借助计算机编程可以方便地计算出二元固态或液态合金反应的生成热。

### 1.2 吉布斯自由能(Gibbs)计算

任一化学反应能否进行的判据:

$$\Delta G_T = \sum n_i(G_T)_{i,p} - \sum n_j(G_T)_{j,r} < 0 \quad (3)$$

式中  $\Delta G_T$  为温度  $T$  时反应的自由焓变化;  $n_i$  和  $n_j$  分别为生成物  $i$  和反应物  $j$  物质的量;  $(G_T)_{i,p}$  为生成物在温度  $T$  时的自由焓;  $(G_T)_{j,r}$  为反应物在温度  $T$  时的自由焓;  $r$  为反应物;  $p$  为生成物。

只要  $\Delta G_T$  为负值,那么反应就能自动进行。当反应是多组元体系时,由于反应物不惟一,从热力学角度反应按照自由焓最低的方向进行。

利用吉布斯函数  $G_T=H_T-TS_T$  可以计算体系的吉布斯自由能,式中  $H_T$  和  $S_T$  为温度  $T$  下的焓(kJ/mol)和熵(J/(K·mol)),分别用下式计算:

$$H_T = H_{298}^\ominus + \int_{298}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (4)$$

$$S_T = S_{298}^\ominus + \int_{298}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (5)$$

当物质发生相变时

$$H_T = H_{298}^\ominus + \int_{298}^T \frac{c_p}{T} dT + \sum \Delta H_m \quad (6)$$

$$c_p = a + b \times 10^{-3} T + c \times 10^5 T^{-2} + d \times 10^{-6} T^2 \quad (7)$$

式中  $H_{298}^\ominus$  为标准状态下的焓, kJ/mol;  $S_{298}^\ominus$  为标准状态下的熵, J/(K·mol);  $c_p$  为比热容, J/(K·mol);  $\sum \Delta H_m$  为标准相变热。

### 1.3 热力学平衡相分析

一般认为在 Mg-Al-Ti 体系中,可能存在的相有 Mg 基体相、Mg 元素和 Al 元素间的化合物相、Mg 元素和 Ti 元素间的化合物相以及 Al 元素和 Ti 元素间的化合物相。通过比较 Miedema 生成热的大小,可以

说明 Ti 与 Mg、Al 元素之间亲和力的大小<sup>[9-10]</sup>, 从而确定该体系反应生成相。表 1 所列为 Mg、Al 和 Ti 元素的基本参数<sup>[10]</sup>。

表 1 Mg、Al 和 Ti 的参数

Table 1 Parameters of Mg, Al and Ti

Element	$n^{1/3}$	$\varphi/V$	$V^{2/3}/\text{cm}^3$	$u$
Mg	1.17	3.45	5.8	0.10
Al	1.39	4.20	4.6	0.07
Ti	1.47	3.65	4.8	0.04

计算编程时, 相关的经验参数的选取采用 Miedema 经验参数, 利用式(1), 在相同条件下计算得到 Mg-Al、Al-Ti 和 Mg-Ti 合金的生成热, 其生成热和成分间的关系如图 1 所示。

从图 1(a)可以看出, Ti 元素和 Mg 元素间不可能发生反应, 这也与 Ti 元素不与碱土金属发生反应的结论相符合<sup>[10]</sup>。比较图 1(b)和(c)可看出, 在相同条件下, Al 元素优先与 Ti 元素结合得到金属间化合物。从热力学角度来讲, 在 Mg-Al-Ti 体系中, 首先析出 Al-Ti 金属间化合物, 而剩余的 Al 与 Mg 元素结合或者固溶

在 Mg 基体中<sup>[11-12]</sup>。

表 2 所列为 Al-Ti 体系热力学参数<sup>[11]</sup>。Miedema 生成热模型预测出在 Mg-Al-Ti 中, 存在 Al-Ti 系反应生成相应的金属间化合物, 即  $\text{Al}+\text{Ti}\rightarrow\text{AlTi}$  和  $3\text{Al}+\text{Ti}\rightarrow\text{Al}_3\text{Ti}$ 。根据 Gibbs 公式, 利用表 2 中的参数, 计算出 Al 和 Ti 元素反应生成 AlTi 和  $\text{Al}_3\text{Ti}$  的自由焓(见图 2)。由图 2 可以看出, 在 Al-Ti 体系中, 温度在 800~1 200 K 之间, 两个反应的自由焓均小于零, 也就是说这两个反应都有可能发生, 但反应生成  $\text{Al}_3\text{Ti}$  的自由焓比生成 AlTi 的自由焓低得多, 因此, 从热力学的角度来讲, 该体系优先反应生成  $\text{Al}_3\text{Ti}$  金属间化合物。

## 2 $\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$ 的制备与分析

### 2.1 $\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$ 的制备

实验材料采用 Mg 粉、Al 粉和 Ti 粉, 其纯度分别为 99.99%、99%和 99%, 粒度分别为 75~150  $\mu\text{m}$ 、75  $\mu\text{m}$  和 45  $\mu\text{m}$ 。按照 Mg-(11%~28%)Al-(3%~14%)Ti(质量分数)配比进行混粉, 混粉在球磨机中进行, 球料质量比为 3:1, 转速为 100 r/min, 球磨时间为 24 h。

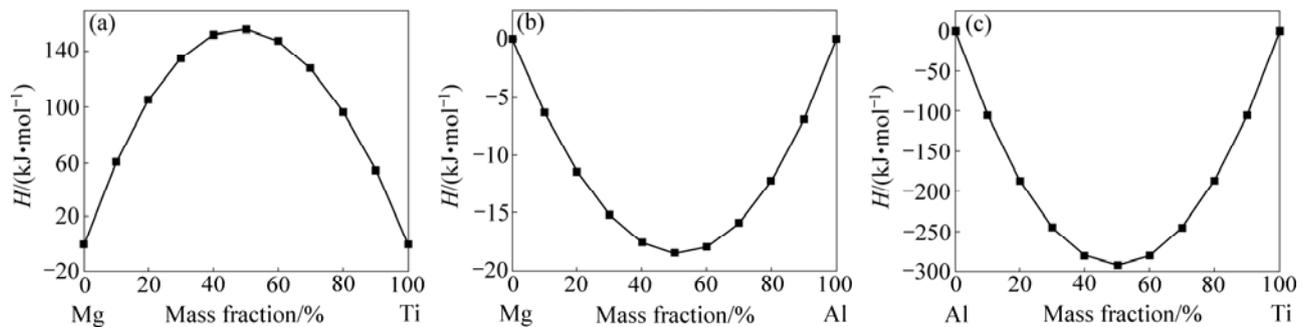


图 1 3 种体系成分与生成热的关系

Fig.1 Relationship between components and formation heat of products of three binary systems: (a) Mg-Ti system; (b) Mg-Al system; (c) Al-Ti system

表 2 Al-Ti 体系热力学参数<sup>[11]</sup>

Table 2 Thermodynamic parameters of Al-Ti system<sup>[11]</sup>

Element	State	$c_p/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$				$\Delta H_{f,298}^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$T_m/\text{K}$	$\Delta H_m/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
		$a$	$b$	$C$	$d$			
Al	S	31.376	-16.390	-3.607	20.753	0	298-933	10.87
	L	31.748	10.284	0	0		933-2 767	
Ti	S <sub>A</sub>	22.158	7.924	0	0	0	298-1 155	4.14
	S <sub>B</sub>	19.828	5.941	0	0		1 155-1 933	18.62
AlTi	S	55.940	16.736	-7.531	0	-72.80	298-1 733	
$\text{Al}_3\text{Ti}$	S	103.510		-8.996	0	-142.26	298-1 613	

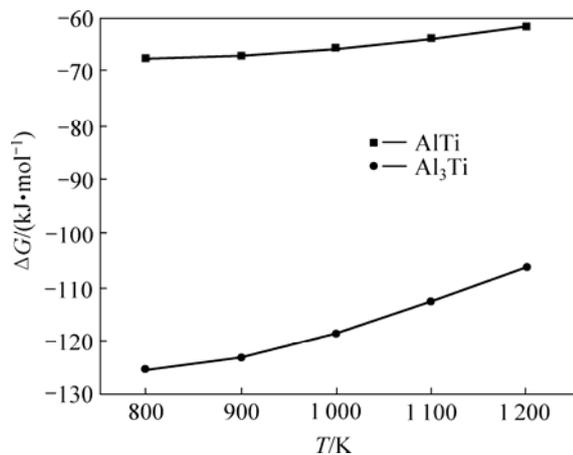


图2 Al-Ti体系反应的 $\Delta G-T$ 曲线

Fig.2  $\Delta G-T$  plots of reactions in Al-Ti system

混合后的粉末压制成  $30\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 10\text{ mm}$  的长方形试样, 压力为  $30\text{ MPa}$ , 将压制好的预制块放在 DZF-6050 型真空干燥箱中, 在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥  $10\text{ h}$ . 将干燥的预制块置于管式烧结炉中, 充氩气保护, 以一定的升温速率加热到  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , 保温  $1\text{ h}$ , 而后随炉冷却. 利用日本理学 Rigaku D/Max-2500/pc 型 X-ray 衍射仪、TXA-840A 扫描电子显微镜(SEM)及能谱仪(EDS)对该复合材料的相组成、显微组织及成分进行分析.

## 2.2 $\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$ 显微组织的分析

图3所示为  $\text{Mg-28\%Al-14\%Ti}$  合金经  $800\text{ }^\circ\text{C}$  保温  $1\text{ h}$  烧结后的相组成. 由图3可看出, 该材料只存在  $\text{Mg}$  和  $\text{Al}_3\text{Ti}$  两相. 图4所示为  $\text{Mg-28\%Al-14\%Ti}$  合金烧结后相的显微组织. 由图4可看出, 烧结后的复合材料为  $\text{Mg}$  基体上均匀分布着细小的  $\text{Al}_3\text{Ti}$  颗粒(约为  $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ ), 且与基体结合紧密. 图5所示为图4中相的

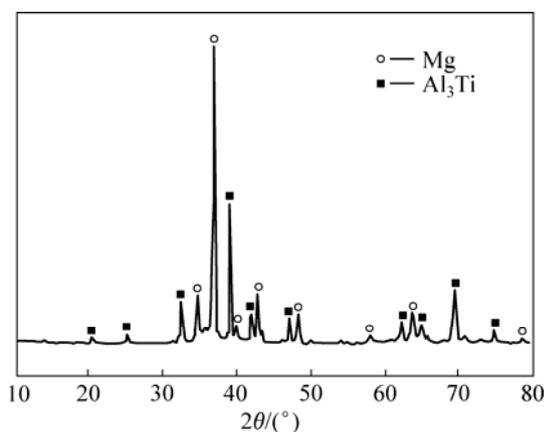


图3  $\text{Mg-28\%Al-14\%Ti}$  合金烧结后的相组成

Fig.3 XRD pattern of phases of  $\text{Mg-28\%Al-14\%Ti}$  alloy after sintering

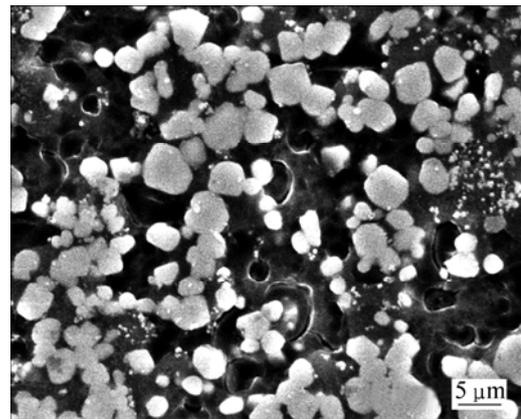


图4  $\text{Mg-28\%Al-14\%Ti}$  合金烧结后的 SEM 像

Fig.4 SEM image of phases of  $\text{Mg-28\%Al-14\%Ti}$  alloy after sintering

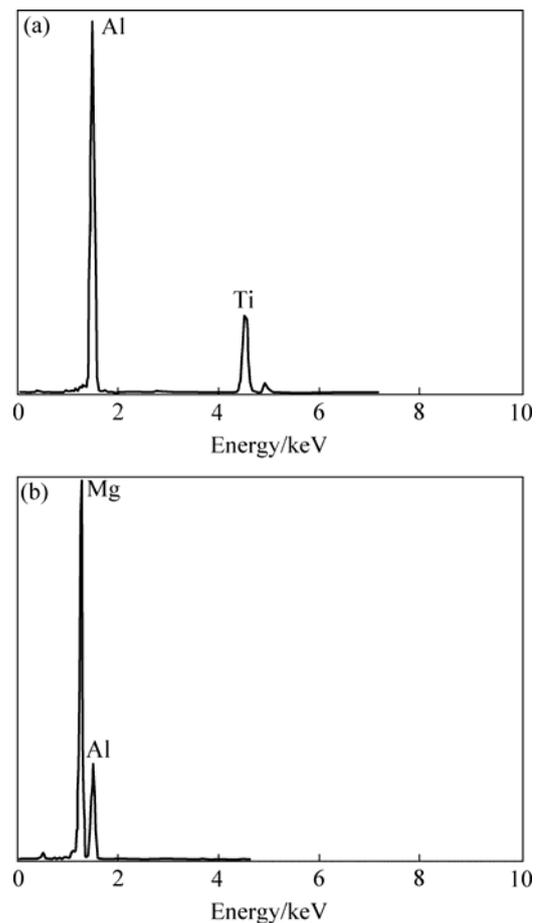


图5 图4中相的能谱分析

Fig.5 EDS analyses of phases in Fig.4: (a) Grey area; (b) Black area

能谱分析. 由图5(a)可看出, 该细小颗粒为  $\text{Al}_3\text{Ti}$  金属间化合物, 这与之前的 Miedema 模型和 Gibbs 自由

能预测的结果一致。由于过量 Al 的存在, Al 原子固溶到  $\alpha\text{-Mg}$  基体, 起到固溶强化的作用, 且细化了  $\alpha\text{-Mg}$  晶粒, 起到细晶强化的作用<sup>[15]</sup>。

### 2.3 $\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$ 复合材料的性能

图 6 所示为 Mg、AZ31 和  $\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$  布氏硬度。由图 6 可看出,  $\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$  复合材料布氏硬度为 AZ31 镁合金的两倍左右和 Mg 的 3 倍以上。这主要归结于以下 3 个方面: 1) 基体中存在较硬的  $\text{Al}_3\text{Ti}$  颗粒; 2)  $\text{Al}_3\text{Ti}$  颗粒的生成细化了复合材料的微观组织; 3)  $\text{Al}_3\text{Ti}$  颗粒限制了局域基体的变形。此外, Al 在 Mg 基体中形成固溶体, 起到固溶强化的作用, 也使得复合材料的硬度增加。

图 7 所示为不同材料的磨损量。由图 7 可看出, 在相同的磨损条件下, AZ91 镁合金的磨损量比纯镁的降低了近 2 倍, 而  $\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$  复合材料的磨损量比 AZ91 镁合金降低了近 3 倍。这说明  $\text{Al}_3\text{Ti}$  颗粒增强相

明显提高了镁基体的耐磨性和推迟复合材料出现严重磨损的作用。

## 3 结论

1) Miedema 生成热模型和吉布斯自由能计算预测 Mg-Al-Ti 体系存在热力学平衡相  $\text{Al}_3\text{Ti}$  金属间化合物。

2) Mg-28%Al-14%Ti(质量分数)经过 800 °C 保温 1 h 烧结后, Mg 基体析出了细小且分布均匀的  $\text{Al}_3\text{Ti}$  颗粒, 其直径约为 2~4  $\mu\text{m}$ , 且增强相与基体结合紧密。可见实验结果与 Miedema 模型和 Gibbs 自由能预测的结果是一致的。

3)  $\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$  复合材料的布氏硬度为 Mg 的 3 倍, AZ31 镁合金的两倍左右; 在相同的磨损条件下, AZ91 镁合金的磨损量比 Mg 的降低了近 2 倍, 而  $\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$  复合材料的磨损量比 AZ91 镁合金的降低了近 3 倍。

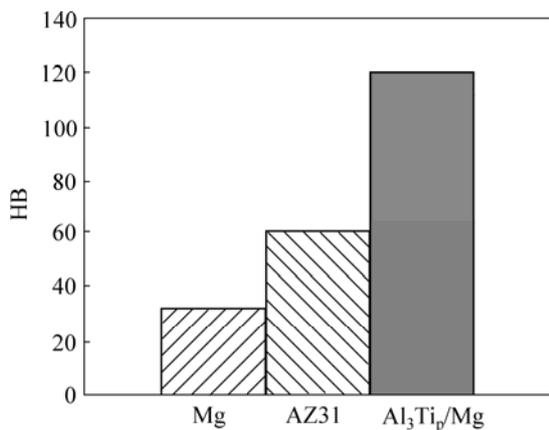


图 6 Mg、AZ31 和  $\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$  布氏硬度

Fig.6 Brinell hardness of Mg, AZ31 and  $\text{Al}_3\text{Ti}_p/\text{Mg}$

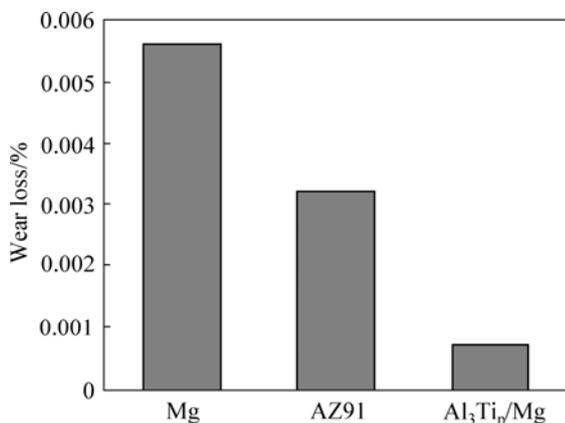


图 7 不同材料的磨损量

Fig.7 Wear loss of different materials

## REFERENCES

- [1] SINHA S K, REDDY S U, GUPTA M. Scratch hardness and mechanical property correlation for Mg/SiC and Mg/SiC/Ti metal-matrix composites[J]. Tribology International, 2006, 39(2): 184-189.
- [2] MAYENCOURT C, SCHALLER R. Mechanical-stress relaxation in magnesium-based composites[J]. Mater Sci Eng A, 2002, A325(1/2): 286-291.
- [3] JIANG Q C, WANG H Y, MA B X, WANG Y, ZHAO F. Fabrication of  $\text{B}_4\text{C}$  particulate reinforce magnesium matrix composite by powder metallurgy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 386(1/2): 177-181.
- [4] CHEN L Q, DONG Q, ZHAO M J, BI J, KANETAKE N. Synthesis of TiC/Mg composites with interpenetrating networks by in situ reactive infiltration process[J]. Mater Sci Eng A, 2005, A408(1/2): 125-130.
- [5] MUÑOZ-MORRIS M A, REXACH J I, LIEBLICH M. Comparative study of Al-TiAl composites with different intermetallic volume fractions and particle sizes[J]. Intermetallics, 2005, 13(2): 141-149.
- [6] 赵常利, 张小农. 粉末冶金法制备  $\text{Ti}_p/\text{Mg}$  复合材料组织及性能的研究[J]. 上海冶金, 2006, 28(2): 35-38.  
ZHAO Chang-li, ZHANG Xiao-nong. Microstructure and mechanical properties of  $\text{Ti}_p/\text{Mg}$  composite by powder metallurgy[J]. Shanghai Metals, 2006, 28(2): 35-38.
- [7] DAVIES R H, DINSDALE A T, GISBY J A. MTDATA-thermodynamic and phase equilibrium software from the

- national physical laboratory[J]. *Calphad*, 2002, 26(2): 229–271.
- [8] MIEDEMA A R, De CHATEL P F, De BOEN F R. Cohension in alloys-fundamentals of a semi-empirical model[J]. *Physica B*, 1980, 100(1): 1–28.
- [9] FAN Tong-xiang, YANG Guang, ZHANG Di. Prediction of chemical stability in  $\text{SiC}_p/\text{Al}$  composites with alloying element addition using Wilson equation and an extended Miedema model[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, A394(1/2): 327–338.
- [10] GUO Jing-jie, SU Yan-qin. Titanium alloy ISM smelting processes through thermodynamic and dynamic analysis[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1998: 48–50.
- [11] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学手册[M]. 东北大学出版社, 1993: 83–381.
- LIANG Ying-jiao, CHEN Yin-chang. Thermodynamic manual book of inorganic matter[M]. Northeast University Press, 1993: 83–381.
- [12] LATHABAI S, LLOYD P. The effect of scandium on the microstructure, mechanical properties and weldability of a cast Al-Mg alloys[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(17): 4275–4292.
- [13] ZENG Fan-hao, XIA Chang-qing, GU Yi. The 430 °C isothermal section of the Al-4Mg-Sc-Zr quaternary system in the Al-rich range[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 363(1/2): 175–181.
- [14] Chinese Mechanical Engineering Academy. Foundry manual (Vol.3)[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1993.
- [15] 郑伟超, 李双寿, 汤彬, 曾大本. Mg-Al 二元合金组织和性能的研究[J]. *铸造*, 2006, 155(1): 15–19.
- ZHENG Wei-chao, LI Shuang-shou, TANG Bin, ZENG Da-ben. Study on the microstructures and properties of Mg-Al binary alloys[J]. *Foundry*, 2006, 155(1): 15–19.

(编辑 李艳红)